

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 02075158
PUBLICATION DATE : 14-03-90

APPLICATION DATE : 08-09-88
APPLICATION NUMBER : 63224981

APPLICANT : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC;

INVENTOR : YOSHIDA AOGU;

INT.CL. : H01M 4/60 H01M 4/02 H01M 4/04 H01M 4/36 H01M 4/48

TITLE : COMPLEX POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND
MANUFACTURE THEREOF

ABSTRACT : PURPOSE: To provide a complex positive electrode having high capacity and long lifetime by covalently binding an inorganic positive electrode active substance with an organic positive electrode active substance through a treatment with silane coupling agent solution, and subjecting the resultant to mixed pressurization or permeation.

CONSTITUTION: A positive electrode is formed through two processes; i.e., a one in which at least either of the powder formed inorganic active substance and powder- formed or film-shaped organic active substance is treated with silane coupling agent solution, and another process in which powder formed inorganic and organic active substances are mixed and pressurized, or otherwise powder formed inorganic active substance is pressurized and permeated into film-shaped organic active substance. Covalent bond using silane coupling agent is strong to allow the inorganic and organic active substances to form a composite body with close contactness, and the mutual complementing action of the two active substances is promoted. This can be done with less amount of conductive materials such as carbon and binding material such as teflon, and a complex positive electrode with increased discharge capacity, high capacity, and long lifetime will be obtained.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-75158

⑮ Int. Cl.⁵

H 01 M 4/60
4/02
4/04

識別記号

C
A

庁内整理番号

7239-5H
8939-5H
8939-5H※

⑬ 公開 平成2年(1990)3月14日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全8頁)

⑭ 発明の名称 リチウム二次電池用複合正極およびその製造法

⑰ 特 願 昭63-224981

⑱ 出 願 昭63(1988)9月8日

⑲ 発 明 者 後 藤 文 夫 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会
社豊田中央研究所内

⑲ 発 明 者 朝 岡 賢 彦 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会
社豊田中央研究所内

⑲ 発 明 者 岡 林 克 明 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会
社豊田中央研究所内

⑳ 出 願 人 株式会社豊田中央研究 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1
所

㉑ 代 理 人 弁理士 高橋 克彦 外1名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

リチウム二次電池用複合正極およびその製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 無機正極活物質と有機正極活物質から構成されるリチウム二次電池用複合正極において、無機正極活物質と有機正極活物質とを共有結合で結合したことを特徴とするリチウム二次電池用複合正極。

(2) 粉末状の無機正極活物質と粉末状または薄膜状の有機正極活物質、の両方または一方をシランカップリング剤溶液で処理する工程と、粉末状の無機正極活物質と粉末状の有機正極活物質とを混合加圧または粉末状の無機正極活物質を多孔質の薄膜状の有機正極活物質に加圧浸透して成形体とする工程とからなることを特徴とするリチウム二次電池用複合正極の製造法。

(3) 無機正極活物質は、充電状態での開路電圧が

リチウム極に対して3V以上であるバナジウム酸化物、クロム酸化物、マンガン酸化物あるいはコバルト酸化物の一種または2種以上の混合物あるいは複合酸化物である特許請求の範囲第(1)項記載のリチウム二次電池用複合正極または第(2)項記載のリチウム二次電池用複合正極の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、シランカップリング剤を用いて無機正極活物質と有機正極活物質とを共有結合をもって強固に接合させた高容量、高寿命のリチウム二次電池用複合正極およびその製造法に関するものである。

(従来技術)

リチウム二次電池の正極活物質として遷移金属の酸化物あるいはカルコゲン化合物などの無機材料および、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフェニレンスルフィドあるいはポリアニリンなどの共役二重結合をもつ有機材料

が知られている。

無機正極活物質には層状あるいはトンネル構造を有する V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 Cr_2O_5 、 Cr_2O_8 、 MnO_2 、 TiS_2 あるいは MoS_2 などがあり、還元（正極の放電）されると Li^+ をその結晶構造中に収容し、酸化（正極の充電）されるとその Li^+ を再び電解液中へ放出する性質をもつものである。出し入れする Li^+ の数が、金属原子の数に対して一定の範囲内にあれば、これら活物質は安定であるが、 Li^+ の侵入量が多すぎると、侵入した全ての Li^+ を取り出せなくなると同時に結晶構造が崩れていく。したがって、正極として使用する時には放電の終止電圧を設定して、放電時に所定量以上の Li^+ が結晶内に侵入しないようにする必要がある。この終止電圧を越えるような過放電を行うと電極の寿命が極端に短くなったり、電圧特性が悪化する欠点を持っている。

一方、有機正極活物質は還元（正極の放電）されると取り込んだアニオンを電解液中へ放出し、

酸化（正極の充電）されると再び電解液中のアニオンを取り込む性質がある。

充放電過程では、この有機正極活物質中をアニオンが拡散することになるが、その際、アニオンは親和性の強い溶媒サイトを移動していくので、スムーズに拡散していくためには活物質が電解液で膨潤している必要がある。したがって、有機正極活物質を用いた二次電池では重量のかさむ電解液が余分にいるという欠点が発生する。

そこで、従来から無機正極活物質と有機正極活物質とを混合して両者の欠点を補おうとする試みがなされてきた（例えば、特開昭58-137975、特開昭63-102162）。すなわち、有機正極活物質は放電末期に導電率が急激に低下する（例えば、ポリアニリンの場合 $10^{-4} \rightarrow 10^{-10}$ /オーム/cm）性質を持っているのでこれを利用して、無機正極活物質が過放電するのを防ぐことができる。また、充放電に伴って複合正極中を Li^+ が移動することからこの Li^+ を利用して有機正極活物質へのアニオンの拡散をスムーズに行

- 3 -

わせることができる。したがって、両活物質を複合することにより過放電に強く、電解液の余り必要ない複合正極を作ることが可能と考えられてきた。

しかしながら、従来の方法では元々電気伝導性の小さい無機正極活物質と、充放電によって電気伝導性が大きく変化する、しかも無機正極活物質との付着性があまり良くない有機正極活物質とを混合するため、これだけでは電気抵抗が小さく、機械的な強度の充分ある複合正極が作れなかった。またその結果、無機正極活物質の放電容量を十分に引き出すことができなかった。

そこで、これまでは、無機正極活物質と有機正極活物質との混合粉末に、さらに導電材料としてカーボンブラックを、結着材としてテフロンを重量百分率で数10%混合して、ペレット状あるいはシート状の正極に成形する方法が採られていた（例えば、特開昭61-20068）。

しかし、この導電材や結着材は活物質としてなら作用しないので混合することによって電池の

重量を増加させ重量エネルギー密度を低下させる結果となっていた。

（発明の目的）

本発明はこのような問題を解決し、高容量、長寿命のリチウム二次電池用複合正極およびその製造法を提供することを目的とする。

（第1発明の説明）

本第1発明（特許請求の範囲第(1)項に記載の発明）は、無機正極活物質と有機正極活物質から構成されるリチウム二次電池用複合正極において、無機正極活物質と有機正極活物質とを共有結合で結合したことを特徴とするリチウム二次電池用複合正極に関するものである。

本第1発明に係る正極は無機材料からなる無機正極活物質と有機材料からなる有機正極活物質とが複合したものである。該複合化に際し、両物質を単に加圧あるいは圧着等して結合しても、無機物質界面の酸化物や水酸化物と有機物質とが水素結合で結合されているにすぎないため、両物質の結合は十分でなく、結着材であるテフロンを数1

- 5 -

- 6 -

0%添加せざるを得ず、電池の重量エネルギー密度を低下させる結果となっていた。本第1発明に係る複合正極は無機正極活物質と有機正極活物質とを共有結合を介して結合しているところに特徴がある。共有結合は水素結合よりも著しく大きな結合強度を有する。これにより有機正極活物質と無機正極活物質の密着性が増加し、両活物質の相互補完作用が一層増進する。その結果、有機正極活物質であるポリアニリンあるいはその誘導体の導電性、凝集性がフルに活用され、無機正極活物質を電極にする際に用いられてきた導電材のカーボンブラックおよび結着材のテフロン配合量を大幅に低減あるいは無くすることができる。これは、正極1g当たりの放電容量を増加させ、電池の高エネルギー密度化を可能にする。

また、絶縁性であるために配合量を増やせなかった結着材のテフロンの代わりに、本第1発明では有機正極活物質を相当量配合できる。これは正極の成形性向上につながる。

(第2発明の説明)

本第2発明(特許請求の範囲第(2)項に記載の発明)は、粉末状の無機正極活物質と粉末状または薄膜状の有機正極活物質、との両方または一方をシランカップリング剤溶液で処理する工程と、粉末状の無機正極活物質と粉末状の有機正極活物質とを混合加圧または粉末状の無機正極活物質を多孔質の薄膜状の有機正極活物質に加圧浸透して成形体とする工程とからなることを特徴とするリチウム二次電池用複合正極の製造法に関するものである。

無機正極活物質としては充電状態での開路電圧がリチウム電極に対して3V以上あるものが望ましい。願わくは、安定に使える放電電圧が3V以上であるものが望ましい。

これは、充電状態のポリアニリンが3.8~3.2Vの開路電圧を持ち、これを放電すると電氣量にほぼ比例して電圧が降下し2.7V近傍から急激に低下すると同時にポリアニリンの電氣抵抗が急激に増加するためである。

この意味で、無機正極活物質としてはバナジウ

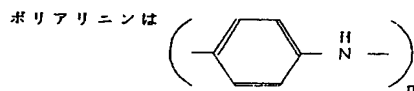
ム酸化物、コバルト酸化物、クロム酸化物あるいはマンガン酸化物の内の1種または2種以上の混合体あるいは複合酸化物が好適である。中でも、 V_2O_5 (充電状態での開路電圧: 3.4V) および $LiCoO_2$ (4.7V) が最適である。また、その他の酸化物には $MoVO_3$ (3.2V)、 Cr_2O_3 (3.8V)、 $CrVO_3$ (3.7V) あるいは $V_2O_5 + P_2O_5$ (3.6V) などがある。

これらの金属酸化物の放電電圧は有機正極活物質のそれとほぼ同じかもしくは若干高いため、放電を行うと電圧の高い活物質の放電が起こり、その後、酸化物と有機正極活物質の放電が同時に起こる。有機正極活物質は放電末期に近づくと、電圧が低下すると共に抵抗が増加する。この抵抗が急増する電圧は2.7V付近であり2.5Vまで放電すると抵抗は極めて大きくなる。

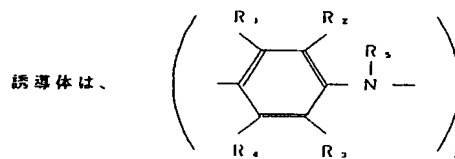
従って、本第2発明の複合正極は2.5Vで自動的に放電を終了し、過放電による無機正極活物質の破壊が起こらない。

有機正極活物質としてはポリアニリンあるいは

ポリアニリン誘導体が好適である。



$n \geq 2$ の構造を持つ高分子であり、ポリアニリン



において $R_1 \sim R_5$ のうち一つが CH_3 、 C_2H_5 、あるいは C_6H_5 に置き代わった $n \geq 2$ のポリマーである。

またシランカップリング剤は、 γ -クロロプロピル・トリメトキシシラン、ビニル・トリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)・トリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピル・トリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピル・トリメトキシシラン、N- β -(アミノ

エチル) - γ -アミノプロピル・トリメトキシシラン、 γ -アミノプロピル・トリメトキシシラン等があり、これらの1種または2種以上で用いる。これを水あるいは水と水溶性の有機溶剤との混合液に0.5%~5.0%溶解し、処理液とする。これ以上の割合ではシランカップリング剤が溶解しないし、これ以下の割合では処理液としての効果がない。

シランカップリング処理は、上記溶液に無機正極活物質の粉末、有機正極活物質の粉末または有機正極活物質からなる多孔質薄膜を浸漬して行う。該処理は無機正極活物質と有機正極活物質の両方またはどちらか一方に行えばよい。この後、さらに大気中、100~150℃の温度で加熱処理を行うと活物質同士の共有結合が一層強固となる。また、シランカップリング処理を噴霧法によって行ってもよい。

複合正極はシランカップリング処理を施した無機正極活物質の粉末に有機正極活物質の粉末を加え、乳棒・乳鉢等で充分粉碎、混合した後、加圧

し板状等に成形するか、有機正極活物質の多孔性薄膜に無機正極活物質の粉末を含浸・吸収させ、加圧・成形して行う。有機正極活物質の多孔性薄膜を用いると、有機正極活物質の柔軟性を受け継いだ折り曲げ可能な電極となる。

(実施例)

実施例1

メタノールと水と γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランを体積比で9:1:1に混合したシランカップリング処理液100mlに市販の五酸化バナジウムを1g浸漬した。10分後、これを取り出し、メタノールで充分洗浄し、100℃空气中で乾燥した。この粉末0.5gとアニリンの重合によって得られたポリアニリン粉末0.5gとを乳棒・乳鉢で充分混合した。混合粉末の内、2.0mgを分取し、10×10mmのペレットに加圧成形した。これをチタンパンチングメタルの集電体に圧着し複合正極とした。

この正極を用いて第1図の構成図に示すような試験電池を作製した。電解液としてはプロピレン

- 11 -

カーボネートとエチレンカーボネートの混合溶媒にLiBF₄を1mol/l溶かし込んだ溶液を用いた。

この電池を4Vの定電圧(制限電流0.5mA/cm²)で5.5時間充電し、0.5mA/cm²の定電流で1.5Vまで放電した。この充放電サイクルを繰り返し行いサイクル回数と放電容量(集電体を除く正極1g当たりの値)との関係をプロットした。結果を第2図のNo.1に示す。

次に、シランカップリング処理を施していない五酸化バナジウム粉末0.4g、ポリアニリンの粉末0.4g、テフロン0.1g、カーボンブラック0.1gを乳棒・乳鉢で充分混合し、その内2.0mgを分取して10×10mmのペレットに成形した。これをチタンパンチングメタルの集電体に圧着し、比較用の正極とした。この正極と前述の電解液および電池構成部品とを用いて比較用の試験電池を構成した。この電池を前述と同じように4Vの定電圧(制限電流0.5mA/cm²)で5.5時間充電し、0.5mA/cm²の定電流で1.5Vまで放電した。この

- 12 -

時のサイクル回数と放電容量との関係を第2図のR1に示した。

比較例R1の正極では放電容量が初期には100mAh/gであったが、100回の充放電でこれが70mAh/gまで低下した。これに対し、本実施例のNo.1の複合正極では放電容量が110mAh/gとR1に比べて増大すると共に、100回以上の充放電を繰り返しても放電容量は殆ど低下しなかった。

また、本実施例の複合正極の放電曲線を第3図(c)に示す。これと比較するためV_z:O₂ 0.5gにカーボンブラック0.45gおよびテフロン0.05gを配合して作った正極の放電曲線を(a)に、電解重合法により作製したポリアニリンフィルムのを(b)に示した。

本実施例の複合正極の放電曲線はポリアニリンフィルムの放電曲線と同様に放電末期において電圧が2.7Vから急激に低下し、また放電中期ではV_z:O₂の放電曲線の特徴が現れてポリアニリンフィルムのそれより平坦性が増す。

- 13 -

14

このように、本発明により高容量、長寿命であり、しかも、電圧特性の良いリチウム二次電池用複合正極の製造が可能になる。

実施例 2

アニリンの重合によって得られたポリアニニン粉末 0.5 g と γ-メルカプトプロピル・トリメトキシシランでシランカップリング処理をした五酸化バナジウムの粉末 0.5 g を乳棒・乳鉢で充分混合した。混合粉末の内 20 mg を分取し、10×10 mm のペレットに加圧成形し、チタンパンチングメタルの集電体に圧着し、さらに、シランカップリング剤とポリアニニンとの反応を促進するために 140℃ で空气中で熱処理し正極とした。

これを用いて、実施例 1 と全く同じ構成の試験電池を作製し、4 V・5.5 時間の定電圧充電（制限電流 0.5 mA/cd）および 0.5 mA/cd・終止電圧 1.5 V の定電流放電を繰り返し行った。この時のサイクル回数と放電容量の関係を第 2 図の Na 2 に示した。

シラン化処理後さらに熱処理を施した本実施例

の正極では Na 1 よりさらに放電容量が増加し、V₂O₅ とポリアニニンを 1:1 に混合した時に予想される最大の放電容量 120 mAh/g に達した。また、この充放電を 100 回以上繰り返し返しても容量の低下はなかった。

このように本発明により高容量・長寿命のリチウム二次電池用複合正極の製造が可能となる。

実施例 3

アニリンの重合によって得られたポリアニニンフィルムに γ-メルカプトプロピル・トリメトキシシランで処理したリチウムコバルト酸化物（LiCoO₂）粉末のディスパージョンを加圧浸透させ、ポリアニニンフィルム 10 mg 当たり 5 mg 吸収させた。

この複合フィルムを 10×10 mm（15 mg）に切断しチタンパンチングメタルの集電体に圧着することによって正極とした。

この正極を用いて実施例 1 と全く同じ構成の試験電池を作製し、4.2 V・5.5 時間の定電圧充電（制限電流 0.5 mA/cd）および 0.5 mA/cd・終止

15 -

電圧 1.5 V の定電流放電を繰り返し行った。この時のサイクル回数と放電容量の関係を第 4 図の Na 3 に示した。

次に、シランカップリング処理を施していないリチウムコバルト酸化物の粉末を用いて前述と全く同じ方法で複合正極を作製した。これを用いて実施例 1 と全く同じ構成の試験電池を作製し、4.2 V・5.5 時間の定電圧充電（制限電流 0.5 mA/cd）および 0.5 mA/cd・終止電圧 1.5 V の定電流放電を繰り返し行った。この時のサイクル回数と放電容量の関係を第 4 図の R 3 に示した。

比較例 R 3 の正極は初期には 100 mAh/g の放電容量を示したが、50 回目の充放電から容量の低下が見られるようになった。これに対し、本実施例による Na 3 の複合正極では充放電の繰り返しに伴って、放電容量が徐々に増加し、100 回目のサイクルの時 110 mAh/g に達した。

このように本発明の製造法により高容量・長寿命のリチウム二次電池用複合正極が作製できるようになる。

- 17 -

- 16 -

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は試験電池の構成を示す図、第 2 図、第 4 図は充・放電繰り返し回数と正極の放電容量との関係を示す図、第 3 図は放電時間と端子電圧との関係を示す図である。

- 1... 負極集電体、 2... リチウム負極、
- 3... 正極集電体、 4... 複合正極、
- 5... セパレータ、 6... 電極

特許出願人

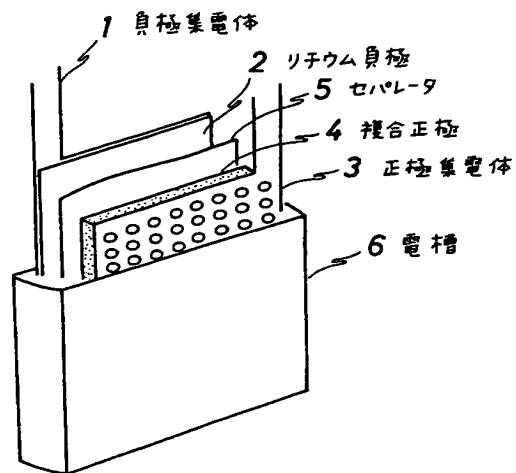
株式会社豊田中央研究所

代理人

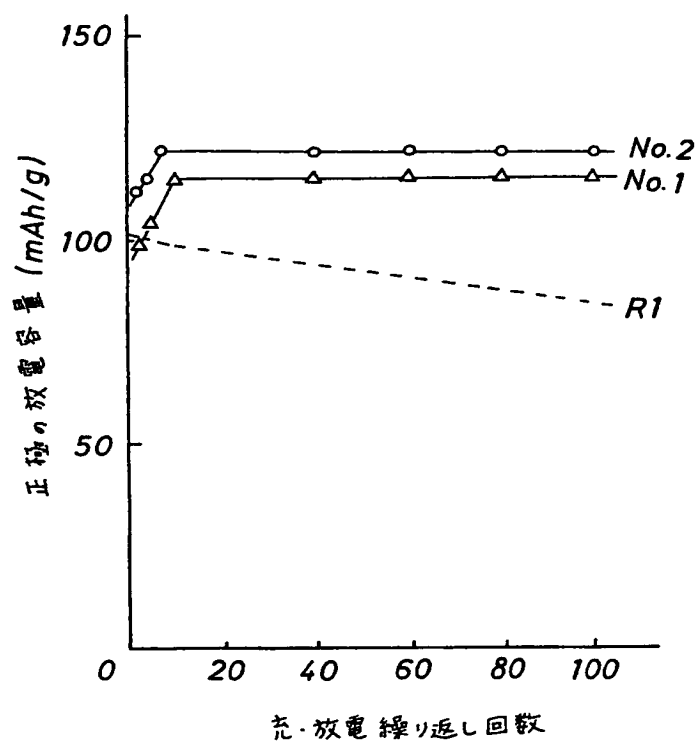
弁理士 高橋 克彦

(外 1 名)

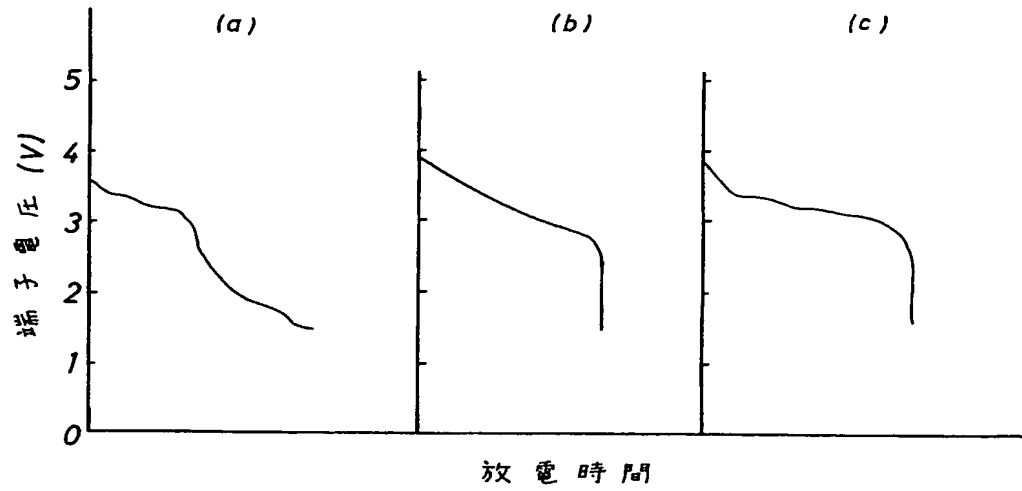
- 18 -



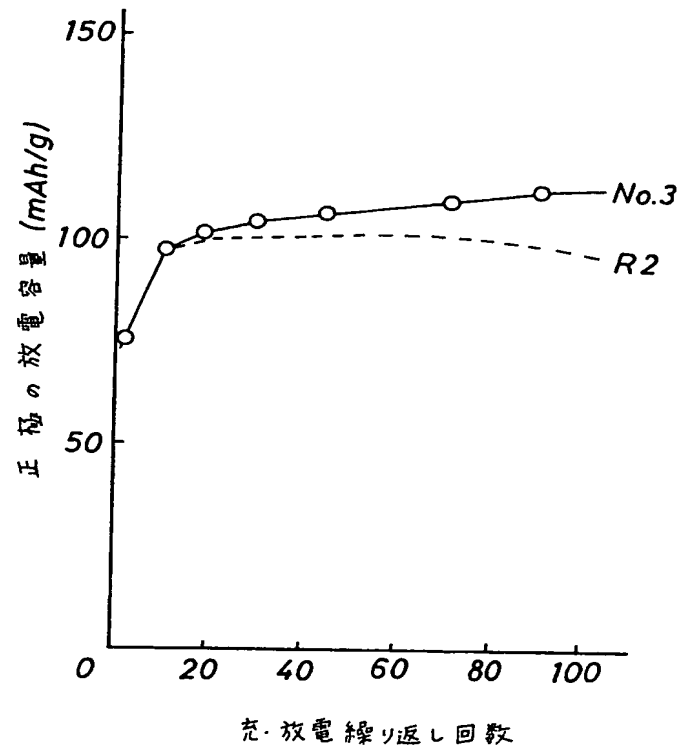
第1図



第2図



第3図



第4図

第 1 頁の続き

⑤Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号
H 01 M 4/36 4/48		7239-5H 7239-5H
⑦発 明 者 阿 部 勝 司		愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の 1 株式会 社豊田中央研究所内
⑦発 明 者 吉 田 仰		愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の 1 株式会 社豊田中央研究所内